

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-225679

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int. Cl.⁶

B 2 3 K 35/30

識別記号

3 1 0

片内整理番号

F I

B 2 3 K 35/30

技術表示箇所

3 1 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-31511

(22) 出願日

平成8年(1996)2月20日

(71) 出願人

000239426

福田金属箔粉工業株式会社

京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町176番地

(72) 発明者

永井 省三

京都市山科区大宅沢町188番地

(72) 発明者

田中 完一

京都府八幡市川口浜19-6

(72) 発明者

河原田 敬

京都市山科区栗栖野草ノ木町7

(72) 発明者

日高 隆介

京都市左京区岩倉忠在地町6-12

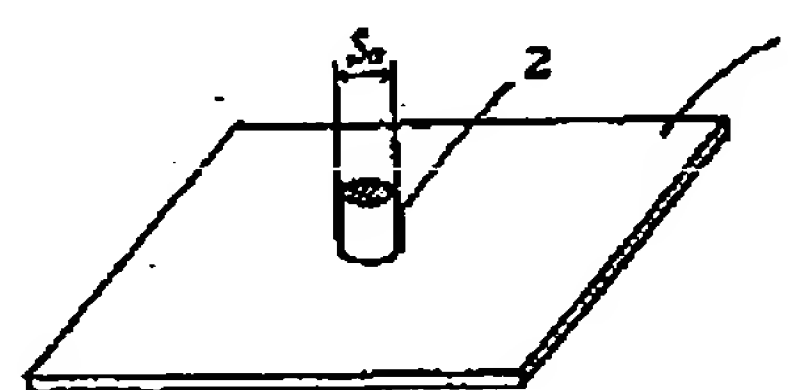
(54) 【発明の名称】 めれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材

(57) 【要約】

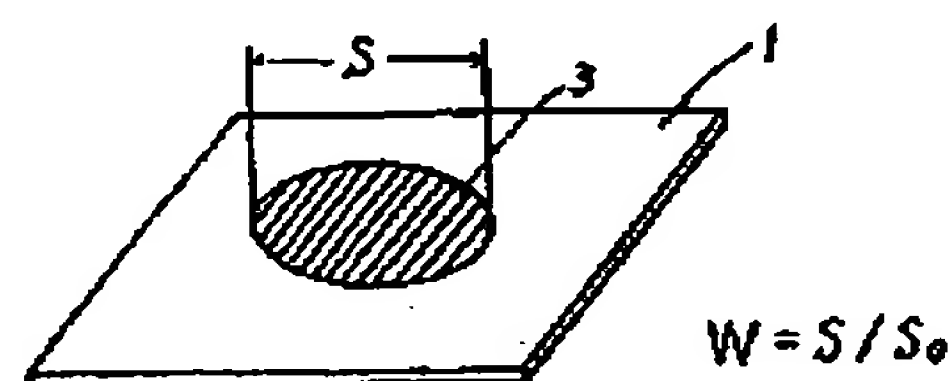
【課題】 表面に強固な酸化皮膜を形成するステンレス鋼などをろう付する際に、できるだけ低い温度(1050℃程度)でろう付でき、めれ性が良好で、特に塩水に対する耐食性に優れたNi基耐熱ろう材を提供することを目的とする。

【解決手段】 重量%で、Crを10~30%、Pを2~11%、Siを1~10%で、P+Siの合計が10~13%、必要に応じてMoを5%以下含み残部はNiおよび不可避不純物よりなる、めれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材。

(a)



(b)



(2)

特開平9-225679

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量％で、Crを10～30％、Pを2～11％、Siを1～10％でP+Siの合計が10～13％含み、残部はNiおよび不可避不純物よりなる、ぬれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材。

【請求項2】 重量％で、Crを10～30％、Pを2～11％、Siを1～10％でP+Siの合計が10～13％、Moを5％以下含み、残部はNiおよび不可避不純物よりなる、ぬれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材。

【請求項3】 ぬれ性・耐食性に悪影響をおよぼさない不純物元素として、重量％で、Fe5％以下、Co1％以下、Cu1％以下、Mn0.5％以下、B0.3％以下、C0.15％以下、その他の元素の合計が0.5％以下で、全不純物の合計が7％以下含有する請求項1、請求項2のいずれかに記載された、ぬれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属同志、特に表面に強固な酸化皮膜を形成するステンレス鋼などをろう付する際に使用する、ぬれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、JIS規格(JIS Z3265)に規定されたNi基耐熱ろう材は、主にステンレス鋼などのろう付に使用されており、耐酸化性、耐食性にも優れている。そのため熱交換器やガスタービンなどを作製するときのろう付に広く使われてきた。

【0003】しかし、近年特に塩水環境下での耐食性が要求され、しかも、できるだけ低い温度でろう付できるろう材が要求される中で、従来のNi基耐熱ろう材は、次のような問題を生じてきた。JIS規格に規定されたSiを含むBNi-5 Niろう材は、耐食性・耐熱性は良好であるが、液相線温度が約1160℃と高いため、ろう付温度は1200℃以上の高温を必要とすることから、接合しようとするステンレス鋼の特性を劣化させることがある。Bを含むBNi-1、1A、2、3、4およびPを含むBNi-6、7は融点が低いため、1050℃程度の低い温度でろう付できる利点があるが、塩水等に対する耐食性に難点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属同志、特に表面に強固な酸化皮膜を形成するステンレス鋼などをろう付する際に、できるだけ低い温度(1050℃程度)でろう付でき、ぬれ性が良好で、特に塩水に対する耐食性に優れたNi基耐熱ろう材を提供することにある。

2

して、できるだけ低い温度でろう付でき、ステンレス鋼母材とのぬれ性が良好で、特に塩水に対する耐食性に優れたNi基耐熱ろう材組成を見つけるために、従来のJIS規格に規定されるNi基ろう材の成分について、新たに各成分の有効性を見直し、さらに改良を加え、新しいろう材組成を構築することで課題を解決できると考え、検討を進めてきた。

【0006】その結果、Niをベースに融点降下元素としてPとSiを選択し、各々の添加量及びP+Si合計の添加量を限定することにより、目標とする融点となる合金組成を見出し、それにCr及びMoを融点やぬれ性等に悪影響を与えない範囲で添加することにより、塩水耐食性が向上することを見出した。即ち、本発明は重量％でCrを10～30％、Pを2～11％、Siを1～10％で、P+Siの合計が10～13％、必要に応じてMoを5％以下含み、残部はNiおよび不可避不純物よりなる、ぬれ性・耐食性に優れたNi基耐熱ろう材であり、不可避不純物としては、Fe5％以下、Co1％以下、Cu1％以下、Mn0.5％以下、B0.3％以下、C0.15％以下、その他の元素の合計が0.5％以下で全不純物の合計が7％以下許容できる。

【0007】

【作用】本発明において、各成分範囲を前記のごとく限定した理由を以下に述べる。以下の％表示については重量％を示すものである。Crは、Ni中に固溶してNi-Cr固溶体となり、合金の耐酸化性、耐熱性、耐食性を向上させ、特に本発明のろう材合金組成の場合、塩水に対する耐食性を向上させる元素として有効であるが10％未満ではその効果が少なく、30％を超えるとステンレス鋼とのぬれ性が劣化する。以上の理由からCrは10～30％と限定した。

【0008】PとSiは、Ni-Cr固溶体との共晶反応により合金の融点に及ぼす影響が大きく、ひいてはろう付性に重要な影響を与えると同時に、耐食性にも影響する成分である。本発明のろう材合金組成の場合、特にPとSi合計の添加量の限定が合金の融点決定に重要な作用をおよぼす。即ち、P+Siの合計が10％未満では垂共晶傾向が強くなり、液相線温度が上昇し、固相線との幅が広がるため、ろう付性が劣化する。P+Siの合計が13％を超えると過共晶傾向が強くなり、液相線温度が上昇すると共に合金が脆くなる。PとSiは合金の融点及び耐食性に対し、相互に作用、反作用する傾向となる。

【0009】したがって、各々のバランスによりPとSiの個々の添加量が限定される。即ち、Pが2％未満の場合及びSiが10％を超えた場合、合金の融点が上昇し、目的の温度でろう付できなくなる。また、Siが1

(3)

特開平9-225679

3

%と限定した。

【0010】上記のNi-Cr-P-Si合金組成でも良好なぬれ性・耐食性を有するが、Moを添加することにより、さらに耐食性が向上するので必要に応じてMoを添加することができる。ただし、Moが5%を超えるとその効果が少なく、融点が上昇し、ろう付性が劣化する。以上の理由からMoは5%以下と限定した。

【0011】本発明のNi基ろう材合金において、製造上、不可避免的に混入する場合があるが、ぬれ性・耐食性に悪影響をおよぼさない不純物として、下記の元素の含有を許容することができる。即ち、Fe 5%以下、Co 1%以下、Cu 1%以下、Mn 0.5%以下、B 0.3%以下、C 0.15%以下、その他の元素の合計が 0.5%以下で、全不純物の合計が7%以下である。本発明のNi基ろう材合金は通常のアトマイズ法で製造される粉末のほか、箔や棒などの形態でも使用することができ、有用である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の代表的な実施例と比較例を示す。

【実施例】本発明の実施例及び比較例の合金組成、融点、ろう付試験及びろう付試験片の塩水噴霧試験の結果を表1に示す。なお、各特性の試験方法は以下の通りである。

【0013】(1) 融点(液相線、固相線)測定

実施例及び比較例の合金を電気炉内、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、熱分析法により融点を測定した。即ち、溶湯中央部に装入した熱電対に連結する記録計に熱分析曲線を描かせ、その冷却曲線から液相線及び固相線の各温度を読み取った。

【0014】(2) ろう付試験

実施例及び比較例の合金を電気炉内、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、その溶湯を黒鉛型に鑄造して5mmφの棒状鑄造片を得、それを約5mmの高さに切断し、ろう材試料とした。次に、図1(a)に示すようにSUS304ステンレス鋼母材上にろう材試料を載せて1050℃で30分間、 10^{-4} ~ 10^{-1} torrの真空中でろう付熱処理(以下、ろう付という)を行った。ろう付後、図1(b)に示すようにろう材が溶けて拡がった面積Sを計測し、その面積Sをろう付前試料の断面積 S_0 で割った数値、即ち、ろう拡がり係数 $W(=S/S_0)$ を求め、ろう材合金のSUS304ステンレス鋼母材に対するぬれ性の指標とした。

4

【0015】(3) ろう付試験片の塩水噴霧試験

上記の方法でろう付を行った後のろう付試験片について、JIS Z2371「塩水噴霧試験方法」に則って塩水噴霧試験を行い、ろう材表面及び母材との界面のサビ発生の有無を観察し、塩水耐食性の指標とした。試験時間は48hrとして(途中6hr毎に状態を観察)、48hr時間後、サビ発生のないものを「良」と評価した。なお、比較例合金のNo. a、b、c、eについては1050℃でのろう付性が不良であったため、塩水噴霧試験は実施しなかった。また、BNi-5は1200℃でろう付した試験片について塩水噴霧試験を実施した。

【0016】表1に示すように、本発明の実施例合金は1050℃でのろう付試験において、いずれもろう拡がり係数は40以上と大きく、SUS304ステンレス鋼母材に対するぬれ性が良好であることがわかる。また、塩水噴霧試験の結果、48hr経過後、いずれもろう材表面や母材との界面でのサビ発生はみられず、塩水耐食性が良好であることがわかる。

【0017】一方、比較例合金において、No. a~eは本発明合金の範囲から外れた組成である。No. a及びbは固相線温度は低いが、液相線温度が高く、1050℃ではろう付できない。No. cは固相線、液相線温度共高いため、1050℃では溶けずろう付できない。No. dは融点は適当な温度で1050℃ろう付性は良好であるが、P量が少なくSi量が少ないため、塩水耐食性が悪い。No. eはMo量が多いため、液相線温度が高くなり、ステンレス鋼母材とのぬれ性が悪い。

【0018】また、比較例合金においてBNi-7、5、2は従来からあるJISに規定されたNi基ろう材合金組成である。BNi-7及びBNi-2は融点が低く、1050℃で良好なろう付性を示すが、塩水噴霧試験の結果24hr以内で赤サビが発生し、塩水耐食性が悪い。BNi-5は融点が高いため1050℃ではろう付できない。なお、本発明の実施例合金は、SUS304や316のようなオーステナイト系ステンレス鋼母材ばかりでなく、SUS410や430等のフェライト系、マルテンサイト系ステンレス鋼母材に対しても良好なぬれ性を示す。また、ろう付雰囲気は真空のほか、還元性の水素雰囲気中や不活性のアルゴン雰囲気中でも、良好なろう付性を示すことを確認している。

【0019】

【表1】

(4)

特開平9-225679

5

6

| | 合金 No. | 合金組成 (重量%) | | | | | 融点 (℃) | | ろう付係数 W | ろう付試験片 の耐食性 |
|-------|-----------|------------|------|------|------|-----------------------|--------|------|------------|-------------------|
| | | Ni | Cr | P | Si | Mo | 固相線 | 液相線 | | |
| 実施例合金 | 1 | 殊 | 13.5 | 9.7 | 1.1 | — | 882 | 940 | >50 | 良 ¹⁾ |
| | 2 | " | 15.0 | 7.6 | 3.4 | — | 877 | 880 | >50 | 良 |
| | 3 | " | 16.8 | 5.4 | 5.7 | — | 945 | 1032 | >50 | 良 |
| | 4 | " | 18.2 | 3.2 | 8.0 | — | 968 | 1058 | 40 | 良 |
| | 5 | " | 19.0 | 2.2 | 9.1 | — | 973 | 1068 | 40 | 良 |
| | 6 | " | 10.0 | 6.9 | 4.6 | — | 880 | 1018 | >50 | 良 |
| | 7 | " | 15.0 | 6.6 | 4.6 | — | 877 | 1000 | >50 | 良 |
| | 8 | " | 20.0 | 6.6 | 4.6 | — | 962 | 998 | >50 | 良 |
| | 9 | " | 25.0 | 6.6 | 4.6 | — | 985 | 1010 | >50 | 良 |
| | 10 | " | 30.0 | 6.6 | 4.6 | — | 988 | 995 | >50 | 良 |
| | 11 | " | 15.0 | 8.0 | 2.0 | — | 885 | 1030 | >50 | 良 |
| | 12 | " | 20.0 | 7.8 | 5.2 | — | 985 | 1050 | 50 | 良 |
| | 13 | " | 20.0 | 6.9 | 4.6 | 2.0 | 970 | 1008 | >50 | 良 |
| | 14 | " | 20.0 | 6.9 | 4.6 | 5.0 | 977 | 1020 | >50 | 良 |
| | 15 | " | 14.5 | 7.6 | 3.1 | 0.5 | 880 | 1006 | >50 | 良 |
| | 16 | " | 15.7 | 5.4 | 5.2 | 3.3 | 868 | 1052 | 40 | 良 |
| 比較例合金 | a | " | 9.5 | 3.0 | 2.0 | — | 885 | 1310 | 3 | |
| | b | " | 33.0 | 8.5 | 5.5 | — | 965 | 1170 | 5 | |
| | c | " | 19.8 | 1.1 | 10.2 | — | 1072 | 1072 | 1 | 24hrで劣化 |
| | d | " | 14.5 | 11.5 | 0.5 | — | 886 | 830 | >50 | |
| | e | " | 20.0 | 8.9 | 4.6 | 6.8 | 980 | 1070 | 5 | |
| 比較例合金 | BNi-7 | " | 12.7 | 10.8 | — | — | 880 | 905 | >50 | 24hrで劣化 |
| | BNi-6 | " | 18.7 | — | 10.4 | (R: 3.2) (Fe: 3.0) | 1072 | 1160 | 1 | (良) ²⁾ |
| | BNi-2 | " | 7.0 | — | 4.5 | (R: 3.2) (Fe: 3.0) | 975 | 1010 | >50 | 6hrで劣化 |

注) ¹⁾ 48hr塩水噴霧試験後、サビ発生なし
²⁾ 1200℃ろう付試験片による

【0020】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明のNi基耐熱ろう材は、融点が低く、表面に強固な酸化皮膜を形成する各種ステンレス鋼に1050℃程度のNiろうとして低い温度でろう付することができ、ぬれ性が良く、しかも塩水に対し良好な耐食性を発揮する効果を有するもので、産業発展に寄与するところ大なる発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ろう材合金のろう付試験を説明するための模式*

*図である。

【符号の説明】

So: ろう材試料の断面積

S: ろう付後の合金の拡がり面積

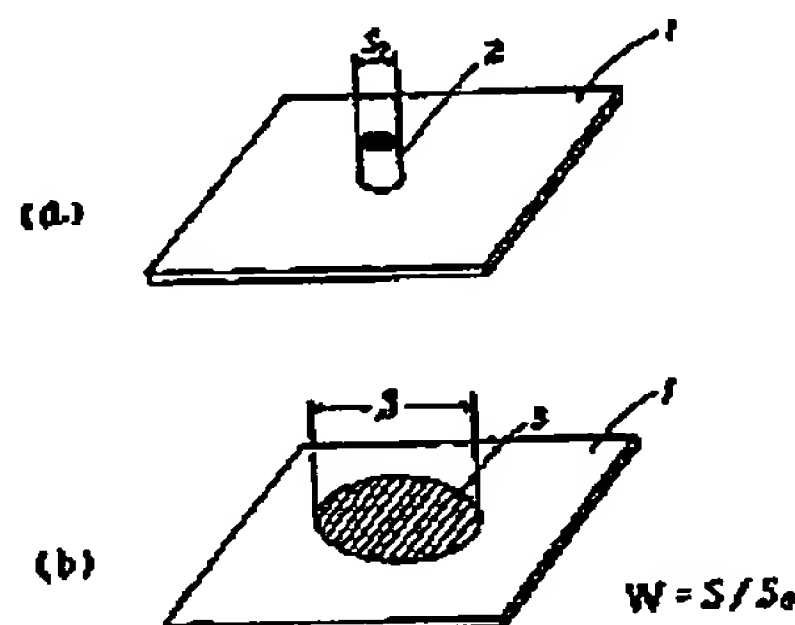
W: ろう拡がり係数 (S/So)

1: 母材 (SUS304ステンレス鋼)

2: ろう付前のろう材試料 (5φ×約5mm)

30 3: ろう付後の溶けて拡がったろう材合金

【図1】



Patent Abstracts of Japan

25 März 2002
01 114 778

PUBLICATION NUMBER : 09225679
PUBLICATION DATE : 02-09-97

APPLICATION DATE : 20-02-96
APPLICATION NUMBER : 08031511

APPLICANT : FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD;

INVENTOR : HIDAKA KENSUKE;

INT.CL. : B23K 35/30

TITLE : NI BASE HEAT RESISTANT BRAZING FILTER METAL EXCELLENT IN WETTABILITY AND CORROSION RESISTANCE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the Ni base heat resistant brazing filler metal which has good wettability able to braze at a low temp. and excellent corrosion resistance, in particular, for salt water by specifying a composition consisting of Cr, O, Si, and Ni.

SOLUTION: The Ni base heat resistant brazing filler metal, which has a composition consisting of, by weight, 10-30% Cr, 2-11% P, 1-10% Si, and the balance Ni with inevitable impurities while satisfying 10-13% in total of (P+Si), and further contg; $\leq 5\%$ Mo, at need and excellent wettability/corrosion resistance, is obtained. The content of impurity elements in the brazing filler metal, which exert adverse effect on wettability/corrosion resistance, is regulated to $\leq 5\%$ Fe, $\leq 1\%$ Co, $\leq 1\%$ Cu, $\leq 0.5\%$ Mn, $\leq 0.3\%$ B, 0.15% C, $\leq 0.5\%$ in total of other elements and $\leq 7\%$ in total of impurities. By this method, the brazing filler metal, which can braze a stainless steel, etc., to form a strong oxide film on surface at a low temp. of about 1050°C, is obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO